

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208231

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C01G 45/00

H01M 4/58

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全7頁)

(21) 出願番号 特願平7-28866

(22) 出願日 平成7年(1995)1月26日

(71) 出願人 000231372

日本重化学工業株式会社

東京都中央区日本橋小網町8番4号

(72) 発明者 高橋 恒

茨城県つくば市東光台5丁目9番6号 日

本重化学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 外村 毅

茨城県つくば市東光台5丁目9番6号 日

本重化学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 佐藤 恵二

茨城県つくば市東光台5丁目9番6号 日

本重化学工業株式会社筑波研究所内

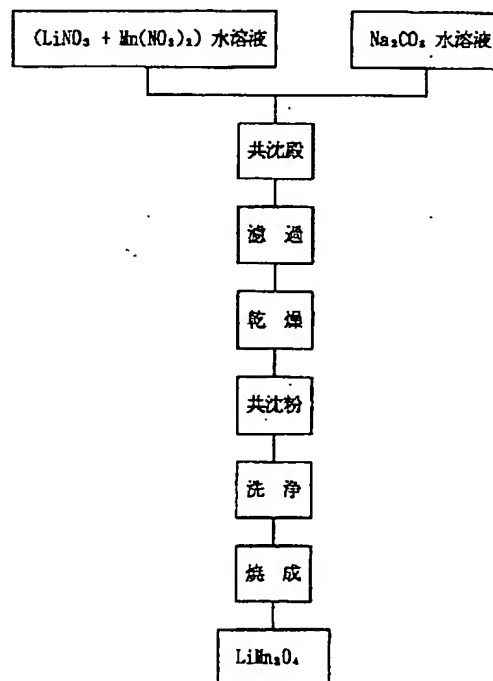
(74) 代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】スピネル型 LiMn_2O_4 の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 原料粉をミクロ的にも均一に混合させることにより、比表面積の大きな結晶性スピネル型 LiMn_2O_4 を結晶欠陥を生じることなく安定して製造する技術確立すること。

【構成】 リチウム塩とマンガン塩を水に溶解し、得られた混合水溶液に炭酸ナトリウム水溶液を添加することにより共沈させ、この共沈によって得られた Li_2CO_3 と MnCO_3 からなる共沈粉を焼成することにより結晶性スピネル型 LiMn_2O_4 を合成する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム塩とマンガン塩を水に溶解し、得られた混合水溶液に炭酸ナトリウム水溶液を添加することにより共沈させ、この共沈によって得られた Li_2CO_3 と MnCO_3 からなる共沈粉を焼成することにより結晶性スピネル型 LiMn_2O_4 を合成することを特徴とするスピネル型 LiMn_2O_4 の製造方法。

【請求項2】 下記の反応式にしたがって共沈を行うことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【化1】 $(\text{LiNO}_3 + 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2) (\text{水溶液}) + 1.5\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{水溶液}) \rightarrow 0.5 \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{MnCO}_3 \downarrow + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{水溶液})$

【請求項3】 リチウム塩の水溶液に炭酸マンガ微粒子を混合分散し、得られた懸濁液に炭酸ナトリウム水溶液を添加することにより Li_2CO_3 を沈殿させ、この沈殿によって得られた Li_2CO_3 と MnCO_3 とからなる混合粉を焼成することにより結晶性スピネル型 LiMn_2O_4 を合成することを特徴とするスピネル型 LiMn_2O_4 の製造方法。

【請求項4】 下記の反応式にしたがって沈殿を行うことを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【化2】 $\text{LiNO}_3 (\text{水溶液}) + 2\text{MnCO}_3 (\text{懸濁液}) + 0.5 \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{水溶液}) \rightarrow 0.5 \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{MnCO}_3 \downarrow + \text{NaNO}_3 (\text{水溶液})$

【請求項5】 下記の反応式に従って、硝酸マンガ水溶液に炭酸リチウム微粒子を添加することにより MnCO_3 を沈殿させ、この沈殿によって得られた MnCO_3 と Li_2CO_3 とからなる混合粉を焼成することにより結晶性スピネル型 LiMn_2O_4 を合成することを特徴とするスピネル型 LiMn_2O_4 の製造方法。

【化3】 $2.5\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 (\text{水溶液}) \rightarrow 0.5 \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{MnCO}_3 \downarrow + 4 \text{LiNO}_3 (\text{水溶液})$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、スピネル型 LiMn_2O_4 の製造方法に関し、特に、リチウム二次電池用正極材やリチウム吸着材用母材等に用いて有利なスピネル型 LiMn_2O_4 の合成法についての提案である。

【0002】

【従来の技術】 LiMn_2O_4 は、資源量が豊富で価格面から有利なマンガ化合物を原料とするので、高電圧・高エネルギー密度型のリチウム二次電池用正極材である LiCoO_2 の代替材料として、最近注目を浴びている。一般に、このようなリチウム二次電池では、正極材(LiMn_2O_4)の比表面積がその放電容量を決定する重要な因子であることが知られている。例えば、比表面積が大きいほど、電池反応面積が大きくなるためイオンの移動がスムーズに行われ、強負荷充放電に対して容量低下が少ないと言われている。ところが、低温焼成で合成される非晶質至スピネル構造の LiMn_2O_4 は、比表面積が大きいものの上記リチウム二次電池用正極材としては放電容量が

小さくかつ充放電サイクル特性も悪い。したがって、高電圧・高エネルギー密度型のリチウム二次電池の正極材としては、比表面積が大きくかつ結晶性のスピネル構造を有する LiMn_2O_4 を用いることが必要である。

【0003】 従来、結晶性のスピネル型 LiMn_2O_4 は、リチウム塩とマンガン塩、例えば炭酸リチウムと Mn_2O_3 や炭酸リチウムと炭酸マンガンを、1:2の原子比で乾式混合し、得られた混合粉を酸化性雰囲気中で焼成することにより合成されている。しかし、このようにして LiMn_2O_4 を製造する従来のプロセスでは、

①. 中間生成物として Mn_2O_3 を生成し、この Mn_2O_3 と炭酸リチウムが反応してスピネル構造の LiMn_2O_4 が合成される。そのため、 LiMn_2O_4 を合成する前に Mn_2O_3 の焼結が進行し、比表面積が低下する。

②. 通常の原料粉ではその粒径が大きいため、焼成後のBET比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下と非常に小さいものになる。

③. 上記のような乾式の混合は固体-固体混合であり原子あるいは分子レベルのミクロ的な均一混合が不可能であるため、固相反応による焼成によって、その結晶構造は不安定となりやすく欠陥が生じやすい。

それ故に、上記の従来方法では、充分な充放電サイクル特性を有する材料は得られていないのが実情であった。

【0004】 これに対し、低温焼成(450℃以下)で非晶質至スピネル構造の LiMn_2O_4 を合成した後、再熱処理(600~700℃)する2段階熱処理により、比表面積の低下の原因となる Mn_2O_3 (中間生成物)の焼結進行を抑制し、 LiMn_2O_4 の比表面積の向上を図る技術が提案されている(特開平6-275276号公報参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記提案にかかる従来技術では、比表面積は改善されるものの、乾式処理であるために、結晶構造が不安定となりやすく欠陥が生じやすいという欠点があった。その結果、この方法では、充分な充放電サイクル特性を有する材料を期待することはできない。

【0006】 本発明の目的は、上記欠点を解消することにより、特に、原料粉をミクロ的にも均一に混合させることにより、比表面積の大きな結晶性スピネル型 LiMn_2O_4 を結晶欠陥を生じることなく安定して製造する技術を確立することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 さて、原料粉の混合法としては、上記乾式法(ボールミル混合等)の他に液体-液体混合(共沈法、噴霧乾燥法、ゾルーゲル法等)や気体-気体混合(CVD等)が考えられ、これらはミクロ的な混合が可能である。しかし、気体-気体混合は反応装置が高価であり、量産方法ではない。そこで、発明者らは、結晶が不安定となる原因が原料の不均一混合にあると考え、液体-液体混合、なかでも共沈法に着目し、

上記目的実現に向け鋭意研究を行った。その結果、 Li_2CO_3 と MnCO_3 が水に難溶性もしくは不溶性であり、炭酸塩での共沈が可能であること、さらに、 Li_2CO_3 または MnCO_3 の微粒子を含む懸濁液からそれぞれ MnCO_3 または Li_2CO_3 を沈殿できることを見出し、本発明の方法に想到したのである。

【0008】すなわち、本発明は、

(1) リチウム塩とマンガン塩を水に溶解し、得られた混合水溶液に炭酸ナトリウム水溶液を添加することにより共沈させ、この共沈によって得られた Li_2CO_3 と MnCO_3 からなる共沈粉を焼成することにより結晶性スピネル型 LiMn_2O_4 を合成することを特徴とするスピネル型 LiMn_2O_4 の製造方法である (第1発明)。

(2) なお、上記(1)に記載の発明方法においては、下記の反応式にしたがって共沈を行うことが好ましい。

【化4】 $(\text{LiNO}_3 + 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2)$ (水溶液) + $1.5\text{Na}_2\text{CO}_3$ (水溶液) $\rightarrow 0.5\text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{MnCO}_3 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$ (水溶液)

(3) リチウム塩の水溶液に炭酸マンガン微粒子を混合分散し、得られた懸濁液に炭酸ナトリウム水溶液を添加することにより Li_2CO_3 を沈殿させ、この沈殿によって得られた Li_2CO_3 と MnCO_3 とからなる混合粉を焼成することにより結晶性スピネル型 LiMn_2O_4 を合成することを特徴とするスピネル型 LiMn_2O_4 の製造方法である (第2発明)。

(4) なお、上記(3)に記載の発明方法においては、下記の反応式にしたがって沈殿を行うことが望ましい。

【化5】 LiNO_3 (水溶液) + 2MnCO_3 (懸濁液) + $0.5\text{Na}_2\text{CO}_3$ (水溶液) $\rightarrow 0.5\text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{MnCO}_3 \downarrow + \text{NaNO}_3$ (水溶液)

(5) 下記の反応式に従って、硝酸マンガン水溶液に炭酸リチウム微粒子を添加することにより MnCO_3 を沈殿させ、この沈殿によって得られた MnCO_3 と Li_2CO_3 とからなる混合粉を焼成することにより結晶性スピネル型 LiMn_2O_4 を合成することを特徴とするスピネル型 LiMn_2O_4 の製造方法である (第3発明)。

【化6】 $2.5\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (水溶液) $\rightarrow 0.5\text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{MnCO}_3 \downarrow + 4\text{LiNO}_3$ (水溶液)

【0009】

【作用】本発明にかかる第1発明の特徴は、 Li_2CO_3 と MnCO_3 からなる原料混合粉を共沈法により生成する点にある。一方、本発明にかかる第2、第3発明の特徴は、 MnCO_3 または Li_2CO_3 の微粒子をそれぞれリチウム塩の水溶液または硝酸マンガン水溶液中に均一分散し、得られた懸濁液中で Li_2CO_3 または MnCO_3 を沈殿させることによ

実験条件 (仕込量)

LiNO_3 ; 0.226mol + $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; 0.100mol / 200ml

Na_2CO_3 ; 0.213mol / 300ml

全溶媒量 ; 500ml

【0014】得られた共沈粉について、X線回折による

り、 Li_2CO_3 と MnCO_3 からなる原料混合粉 (以下、これを発明者らは「半共沈粉」という。) を生成する点にある。これにより、従来の乾式混合粉 (ボールミル混合粉、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 程度、大きさ不均一) に比べて非常に微細でミクロ的に混合された混合粉 (平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 程度、大きさ均一) を得ることができる。その結果、焼成時の反応性に優れ、従来より低温度で LiMn_2O_4 の合成が可能となり、ひいては、比表面積の大きな結晶性のスピネル型 LiMn_2O_4 を欠陥を生じることなく安定して製造することができる。

【0010】本発明方法において、リチウム塩としては、硝酸リチウムや硫酸リチウム、塩化リチウムなどを用いることができるが、好ましくは、硝酸リチウム (LiNO_3) を用いる。この理由は、硝酸イオンは、低温で分解するために他のアニオン (硫酸イオン、塩素イオン) と比較して除去が容易であり、焼成品に残らないためである。マンガン塩としては、硝酸マンガンや硫酸マンガン、塩化マンガンなどを用いることができるが、好ましくは、硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) を用いる。この理由は、上記硝酸リチウムと同様に、硝酸イオンが除去しやすいからである。

【0011】本発明方法において、沈殿剤として炭酸ナトリウムを用いる理由は、沈殿操作の制御 (溶液の温度、pHなど) が容易で、 Li_2CO_3 の沈殿量にバラツキが生じにくいからである。なお、第3発明では、炭酸ナトリウム (沈殿剤) を用いなくても MnCO_3 を沈殿させることができるので、ナトリウムを除去する操作を省略することができる。

【0012】本発明方法において、 MnCO_3 と Li_2CO_3 とからなる混合粉の焼成は、酸化性雰囲気中、 300°C 以上、好ましくは $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲にて、数~数十時間行われる。この理由は、 300°C 未満の低温では、反応が十分に行われず、一方、 800°C を超えるような高温では、焼結による著しいBET比表面積の低下を生じるためである。

【0013】

【実施例】

(実施例1) 図1は、本発明の第1発明にかかるスピネル型 LiMn_2O_4 の製造方法を示す図である。

【共沈粉の調製】下記に示すように、 0.226mol の LiNO_3 と 0.100mol の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ を純水 200ml に溶解してなる混合水溶液に、 $0.213\text{mol} / 300\text{ml}$ の Na_2CO_3 水溶液を添加して Li_2CO_3 と MnCO_3 を共沈させ、その後、濾過、乾燥することにより共沈粉 (Li_2CO_3 と MnCO_3 の混合粉) を調製した。

同定、電子顕微鏡 (SEM) による粒子形状観察および

示差熱分析 (TG・DTA) を行った。その結果、X線回折結果を図2に示す。この図に示す結果から明らかなように、共沈粉は Li_2CO_3 と MnCO_3 の混合粉であることが確認できた。比較のために、共沈粉とボールミル混合粉 (固体-固体混合) のX線回折図を図3に示す。この図に示す結果から明らかなように、ボールミル混合粉に比べて共沈粉のピークがブロードであり強度も小さいことから、共沈粉の粒子が微細かあるいは非晶質的であることが認められる。

【0015】SEM観察結果を図4に示す。比較のために、ボールミル混合粉についても併せて示す。この図に示す結果から明らかなように、共沈粉は、球形で、微細 (平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ で大きさも均一) で、均一かつミクロ的に混合されていることがわかる。

【0016】示差熱分析 (TG・DTA) 結果を図5に示す。比較のために、ボールミル混合粉についても併せて示す。この図に示す結果から明らかなように、TG曲線では、共沈粉は、減量中間点が 300°C 程度であり、ボールミル混合粉の場合 (350°C 程度) に比べて 50°C も低く、また反応に伴う発熱・吸熱を示すDTA曲線では、共沈粉のピークが不明瞭であり、非晶質的であると考えられる。すなわち、共沈粉は反応性に優れる粉体であると考えられる。

【0017】〔共沈粉の焼成〕得られた共沈粉を焼成することにより、 LiMn_2O_4 の合成を行った。なお、焼成条件は、焼成温度; 700°C 、焼成時間; 10hr 、昇降温速

〔半共沈粉の調製〕

実験条件 (仕込量)

LiNO_3 ; $0.17\text{mol} / 100\text{ml}$ + MnCO_3 ; 0.2mol (微粒子)

Na_2CO_3 ; $0.085\text{mol} / 100\text{ml}$

全溶媒量 ; 200ml

このようにして得られた LiMn_2O_4 焼成品のBET比表面積を測定した結果を表1に示す。この表に示す結果から明らかなように、第2発明にかかる半共沈粉を用いた焼成品についても、BET比表面積が十分に大きくなることが判った。

【0021】(実施例3) 下記に示すように、 0.2mol の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ を純水 300ml に溶解してなる $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に 0.303mol の Li_2CO_3 微粒子を添加することにより MnCO_3 を沈殿させ、次いで、濾過、乾燥することにより半共沈粉 (Li_2CO_3 と MnCO_3 の混合粉) を調製した。さらに、この半共沈粉を大気中、 700°C 、 10hr の焼成を行うことにより、 LiMn_2O_4 スピネル単一相を得た。

〔半共沈粉の調製〕

実験条件 (仕込量)

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; $0.2\text{mol} / 300\text{ml}$

Li_2CO_3 ; 0.303mol (微粒子)

全溶媒量 ; 300ml

このようにして得られた LiMn_2O_4 焼成品のBET比表面積を測定した結果を表1に示す。この表に示す結果から

度; $\pm 100^\circ\text{C}/\text{hr}$ とし、大気中で焼成を行った。

【0018】得られた焼成品について、X線回折による同定およびBET法による比表面積の測定を行った。その結果、X線回折結果を図6に示す。この図に示す結果から明らかなように、焼成品はほぼスピネル型 LiMn_2O_4 であることが確認できた。なお、共沈粉に残留したNaがMnと反応して生じたものと考えられる Na_2MnO_4 の異相ピークが $2\theta = 16^\circ$ 付近に認められた(Aパターン)が、共沈粉を飽和 Li_2CO_3 水溶液で充分洗浄して焼成することにより、 LiMn_2O_4 スピネル単一相とすることができた(Bパターン)。

【0019】比表面積の測定結果を表1に示す。比較のために、ボールミル混合粉についても併せて示す。この表に示す結果から明らかなように、共沈粉を用いた焼成品のBET比表面積は、ボールミル混合粉を用いた焼成品に比べて10倍以上であることが判った。

【0020】(実施例2) 下記に示すように、 0.17mol の LiNO_3 を純水 100ml に溶解してなる水溶液に、 0.2mol の MnCO_3 微粒子を添加、分散して、 MnCO_3 懸濁 LiNO_3 水溶液とし、次いで、この懸濁水溶液に $0.085\text{mol} / 100\text{ml}$ の Na_2CO_3 水溶液を加えて Li_2CO_3 を沈殿させ、その後、濾過、乾燥することにより半共沈粉 (Li_2CO_3 と MnCO_3 の混合粉) を調製した。さらに、この半共沈粉を大気中、 700°C 、 10hr の焼成を行うことにより、 LiMn_2O_4 スピネル単一相を得た。

明らかなように、第2発明にかかる半共沈粉を用いた焼成品についても、BET比表面積が十分に大きくなることが判った。

【0022】

〔表1〕

	BET比表面積	備考
共沈粉	$8.26\text{ m}^2/\text{g}$	実施例1
半共沈粉	$3.64\text{ m}^2/\text{g}$	実施例2
半共沈粉	$10.46\text{ m}^2/\text{g}$	実施例3
ボールミル混合粉	$0.79\text{ m}^2/\text{g}$	比較例

このように、本発明にかかる方法によれば、原料の混合が微細で均一かつ反応性に優れた共沈粉または半共沈粉を用いてミクロ的に行われるので、 LiMn_2O_4 の結晶構造

を安定化させることができ、比表面積の大きな結晶性のスピネル型 LiMn_2O_4 を欠陥を生じることなく安定して製造することができる。

【 0 0 2 3 】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、原料粉をミクロ的に均一混合することができ、比表面積の大きな結晶性のスピネル型 LiMn_2O_4 を結晶欠陥を生じることなく安定して製造することができる。したがって、本発明方法により得られたスピネル型 LiMn_2O_4 は、十分な充放電サイクル特性を有するリチウム二次電池用正極材やリチウム吸着材用母材等として期待されるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明にかかるスピネル型 LiMn_2O_4 の一製造工

程を示す図である。

【図 2】本発明にかかる共沈粉のX線回折による同定結果を示す図である。

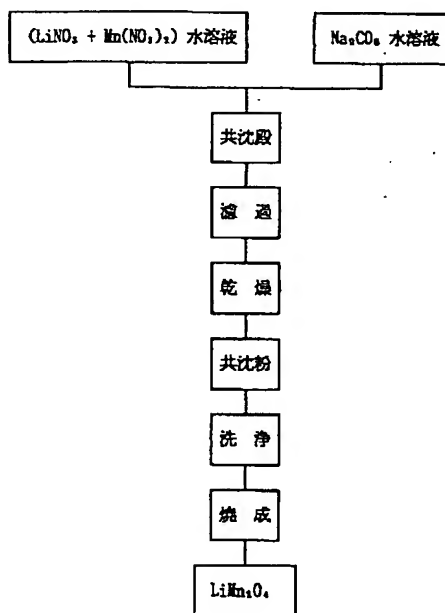
【図 3】本発明にかかる共沈粉とボールミル混合粉（固体-固体混合）のX線回折パターンを示す図である。

【図 4】(a) 本発明にかかる共沈粉の粒子構造、(b) ボールミル混合粉の粒子構造を示す電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

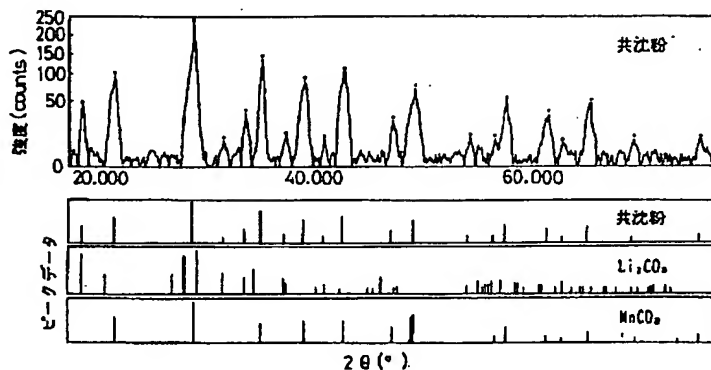
【図 5】(a) 本発明にかかる共沈粉と、(b) ボールミル混合粉の示差熱分析 (TG・DTA) の結果を示す図である。

【図 6】本発明にかかる焼成品のX線回折による同定結果を示す図である。

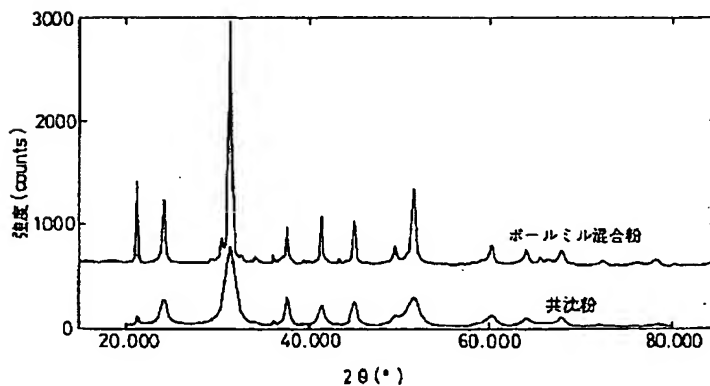
【図 1】



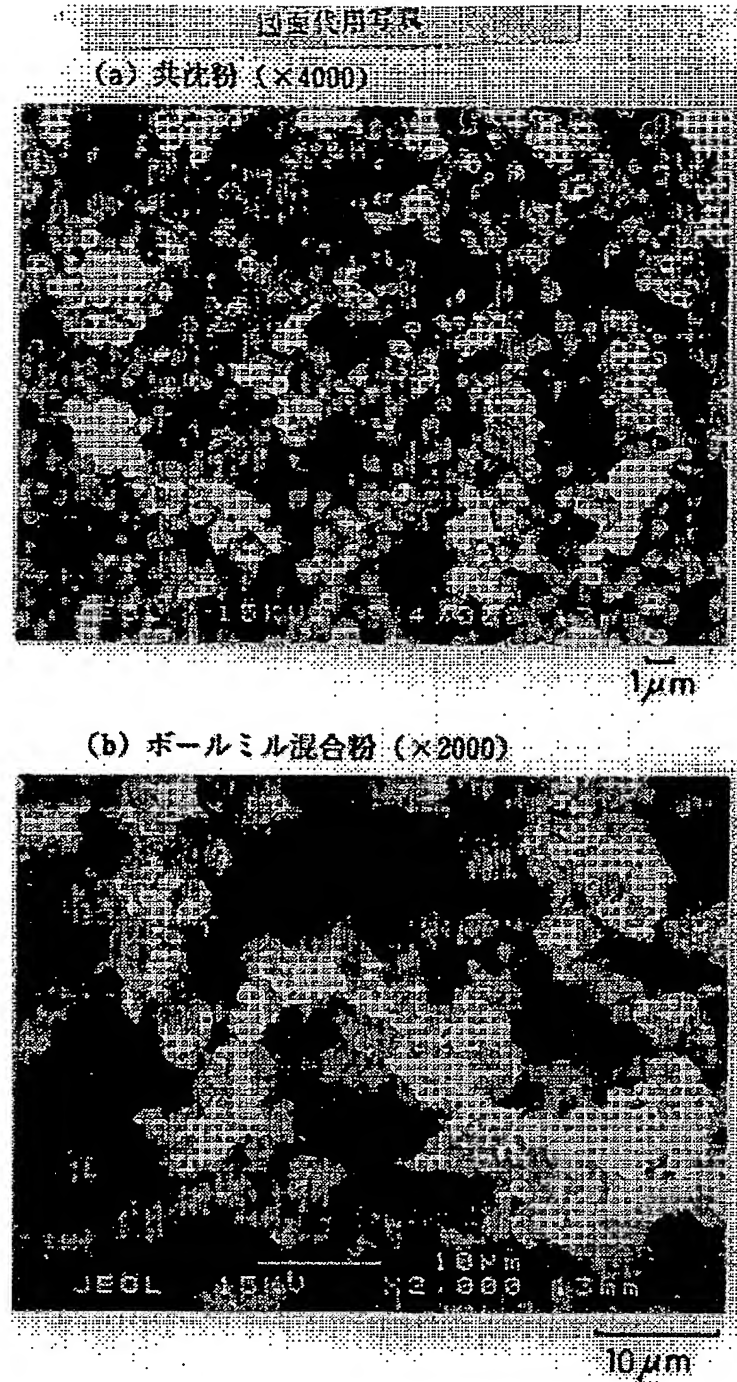
【図 2】



【図 3】

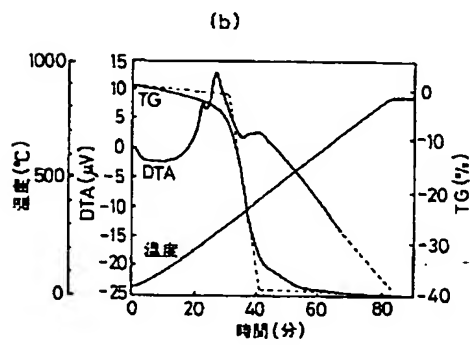
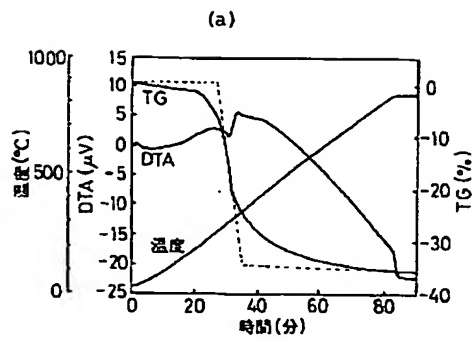


【図4】

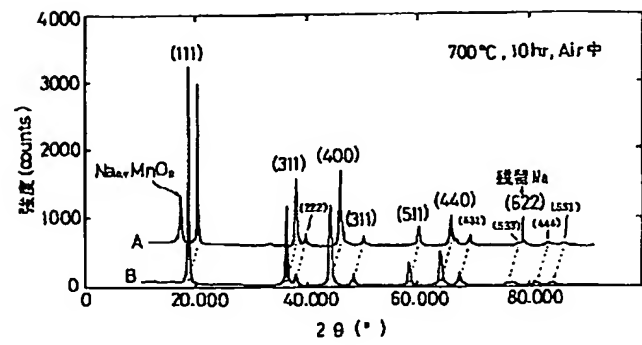


写真

【図5】



【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.